PAT-NO:

JP02000269483A

DOCUMENT-IDENTIFIER:

JP 2000269483 A

TITLE:

MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE

PUBN-DATE:

September 29, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NAKANISHI, TOSHIRO

N/A

ISHIKAWA, KENJI

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUJITSU LTD

N/A

APPI-NO:

JP11075022

APPL-DATE:

March 19, 1999

INT-CL (IPC): H01L029/78

# ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid forming a natural oxide film on an surface, avoid forming an oxide film due to the reaction of Si with a insulating film, and eliminate the influence of H and suppress appearance of fixed charges or interface level wherein the gate insulation film uses a film of a material having a higher dielectric constant than that of an Si oxide film.

SOLUTION: This manufacturing method comprises the steps of treating a Si wafer 1 with hydrogen plasma down flow in a gate insulating film forming step, to remove a natural oxide film, plasma-irradiating in a rare gas atmosphere to sever Si atomic bonds, plasma-irradiating in an N2-containing

'atmosphere to cause N to bond with Si, thereby forming a first gate insulating film 4 on the Si wafer 1, heat treating in an inert gas atmosphere and forming a second gate insulating film 5 made of a material having a dielectric constant higher than that of the Si oxide film on the first gate insulating film 4.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2000-269483

(P2000-269483A)

(43)公開日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51) Int.CL7

識別記号

ΡI

テーヤコート\*(参考)

H01L 29/78

H01L 29/78

301G 5F040

# 審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 5 頁)

(21)出顧番号

特顯平11-75022

(22)出顧日

平成11年3月19日(1999.3.19)

(71)出願人 000005223

宫土通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号

(72)発明者 中西 俊郎

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

(72)発明者 石川 健治

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番

1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100072833

弁理士 柏谷 昭司 (外2名)

Fターム(参考) 5F040 DC01 ED01 ED03 ED04

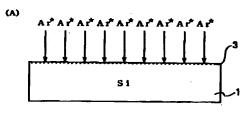
#### (54) 【発明の名称】 半導体装置の製造方法

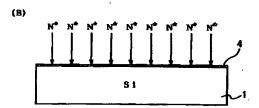
## (57)【要約】

【課題】 半導体装置の製造方法に関し、ゲート絶縁膜にシリコン酸化膜と比較して誘電率が高い物質の膜を用いる場合、シリコン表面に自然酸化膜が生成されないように、また、シリコンとゲート絶縁膜の反応に起因する酸化膜が生成されないように、更にまた、水素の影響を排除すると共に固定電荷や界面準位の発生を抑止することを可能にしようとする。

【解決手段】 ゲート絶縁膜形成工程に在るシリコン・ウエハ1を水素プラズマ・ダウン・フロー処理して自然酸化膜の除去を行い、稀ガス雰囲気中でプラズマ照射してシリコン原子の結合を切断し、N2 を含む雰囲気中でプラズマ照射して窒素とシリコンとを結合させてシリコン・ウエハ1上に第一のゲート絶縁膜4を生成させ、不活性ガス雰囲気中で熱処理を行ってから第一のゲート絶縁膜4上にシリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物質からなる第二のゲート絶縁膜5を形成する。

#### 半等体装置の要能切断側面図





- 1:シリコン・ウエハ
- 3:シリコン原子の給合を切断した個種関
- 4:シリコン変化設からなる第一のゲート絶縁数

#### 【特許請求の範囲】

【讃求項1】MOSトランジスタのゲート絶縁膜形成工 程に在るシリコン・ウエハを水素プラズマ・ダウン・フ ロー処理でシリコン面の自然酸化膜を除去してから稀ガ ス雰囲気中でプラズマ照射してシリコン原子の結合を切 断する工程と、

次いで、N2 を含む雰囲気中でプラズマ照射して窒素と シリコンとを結合させてシリコン・ウエハ上にシリコン 窒化膜からなる第一のゲート絶縁膜を生成させる工程 と、

次いで、不活性ガス雰囲気中で熱処理を行ってから前記 第一のゲート絶縁膜上にシリコン酸化膜に比較して誘電 率が高い物質からなる第二のゲート絶縁膜を形成する工 程とを含んでなることを特徴とする半導体装置の製造方 法。

【請求項2】シリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物 質からなる第二のゲート絶縁膜がシリコン窒化膜である ことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方 法。

【請求項3】シリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物 20 質からなる第二のゲート絶縁膜がタンタル酸化膜である ことを特徴とする請求項1記載の半導体装置の製造方 法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコンMOSデ バイスに於けるゲート絶縁膜の特性を改善することがで きる半導体装置の製造方法に関する。

## [0002]

【従来の技術】現在、シリコンMOSデバイスは、その 30 ることを可能にしようとする。 微細化が進展して、種々な物理的、及び、技術的な限界 に直面している状態に在り、これを打開する為の技術イ ノベーションが必要とされている。

【0003】一般に、シリコンMOSデバイスを高性能 化する為の一手段としてゲート絶縁膜の薄膜化が挙げら れ、従来のシリコン酸化膜では3[nm]以下のレベル にまで達していて、そのような薄膜化を実現することで 短チャネル効果を回避してオン時の電流を確保してい る.

【0004】従来、ゲート絶縁膜を形成するには、通 常、シリコン・ウエハを酸素或いは水蒸気雰囲気中で8 00 (℃)~1000 (℃)程度の温度で加熱し、シリ コン酸化膜を形成している。

【0005】然しながら、シリコン酸化膜が4〔nm〕 以下に薄くなると、オフ時に流れる直接トンネル電流が 大きくなり、ソースからドレインに流れる電流を上回る 現象が起こりつつあり、その結果、消費電力が増大する ことになり、高集積化を進めた場合、その消費電力は膨 大なものとなってしまう。

が高い物質、例えば、シリコン窒化物やタンタル酸化物 などを用いることで、従来のシリコン酸化膜を用いた場 合と比較し、同じゲート容量を実現するのであれば厚く 形成できることを利用し、トンネル電流の増大を抑止す る技術が提案されている。

【0007】然しながら、シリコン上に誘電率が高い物 質からなる膜を堆積させる際、シリコン表面には自然酸 化膜が不可避的に生成されるので、その自然酸化膜がゲ ート容量を低下させてしまう旨の問題がある。

【0008】その問題を回避する為、誘電率が高い物質 10 からなる膜を成膜する直前にアンモニアを用いたアニー ルを行って還元する方法が試みられているが、高温でシ リコン中に水素が取り込まれてしまう問題や膜中に固定 電荷や界面準位が増加してしまう旨の問題が起こってい る。

【0009】また、タンタル酸化膜を用いる場合(要す れば、「VLSI Technology Sym p.′97, Y. Momiyama et. al」、を 参照)、シリコン・ウエハ上に直接堆積するとタンタル 酸化膜に含まれる酸素がウエハのシリコンと反応してシ リコン酸化膜を形成してしまい、自然酸化膜が生成され た場合と同じことになってしまう。

#### [0010]

【発明が解決しようとする課題】本発明では、ゲート絶 緑膜にシリコン酸化膜と比較して誘電率が高い物質の膜 を用いる場合、シリコン表面に自然酸化膜が生成されな いように、また、シリコンとゲート絶縁膜の反応に起因 する酸化膜が生成されないように、更にまた、水素の影 響を排除すると共に固定電荷や界面準位の発生を抑止す

#### [0011]

【課題を解決するための手段】本発明では、シリコン上 の自然酸化膜を除去してから表面のシリコン原子の結合 を切断して結合手を作り、その結合手と窒素原子と結合 させることで極薄のシリコン窒化膜を形成し、その上に シリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物質からなるゲ ート絶縁膜を形成することが基本になっている。

【0012】前記したところから、本発明に依る半導体 装置の製造方法に於いては、

(1) MOSトランジスタのゲート絶縁膜形成工程に在 るシリコン・ウエハ (例えばシリコン・ウエハ1)を水 素プラズマ・ダウン・フロー処理でシリコン面の自然酸 化膜 (例えば自然酸化膜2)を除去してから稀ガス雰囲 気中でプラズマ照射してシリコン原子の結合を切断する 工程 (例えば図2 (A)を参照) と、次いで、N2 を含 む雰囲気中でプラズマ照射して窒素とシリコンとを結合 させてシリコン・ウエハ上にシリコン窒化膜からなる第 一のゲート絶縁膜(例えばシリコン窒化膜からなる第一 のゲート絶縁膜4)を生成させる工程と、次いで、不活 【0006】そこで、ゲート絶縁膜の材料として誘電率 50 性ガス雰囲気中で熱処理を行ってから前記第一のゲート

絶縁膜上にシリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物質 からなる第二のゲート絶縁膜(例えば第二のゲート絶縁 膜5)を形成する工程とを含んでなることを特徴とする か、又は、

【0013】(2)前記(1)に於いて、シリコン酸化 膜に比較して誘電率が高い物質からなる第二のゲート絶 **緑膜がシリコン窒化膜であることを特徴とするか、又** は、

【0014】(3)前記(1)に於いて、シリコン酸化 膜に比較して誘電率が高い物質からなる第二のゲート絶 10 緑膜がタンタル酸化膜であることを特徴とする。

【0015】前記手段を採ることに依り、シリコンと極 薄窒化膜との間、或いは、極薄窒化膜とシリコン酸化膜 に比較して誘電率が高い物質の膜との間に自然酸化膜が **牛成されることはないから、高い容量値をもつゲート絶** 縁膜を実現することができ、従って、直接トンネル電流 が流れない程度のゲート絶縁膜の物理的厚さを確保しな がらゲート容量を大きくすることが可能になり、また、 シリコンとの界面に水素が取り込まれることはなくな り、更にまた、タンタル酸化膜からなるゲート絶縁膜を 20 形成した場合には、タンタル酸化膜とシリコンとの反応 に起因するシリコン酸化膜の生成もなくなり、ゲート絶 縁膜の信頼性、延いては半導体装置の信頼性を向上させ ることができる。

#### [0016]

【発明の実施の形態】図1乃至図3は本発明に於ける実 施の形態1を説明する為の工程要所に於ける半導体装置 を表す要部切断側面図であり、以下、図を参照しつつ説 明する。

#### 【0017】図1 (A)参照

1 - (1)

シリコン・ウエハ1を洗浄処理するが、その表面には既 に自然酸化膜2が生成されている。

【0018】図1 (B)参照

1 - (2)

ダウン・フロー型プラズマ発生装置のマイクロ波キャビ ティ内に自然酸化膜2をもつシリコン・ウエハ1をセッ トし、水素100 [sccm]、水5 [sccm]を流 してマイクロ波キャビティの内部圧力を1〔Torr〕 プラズマを発生させて自然酸化膜2を除去する。

【0019】 水素プラズマ・ダウン・フローは、水素含 有ガスの流れに励起エネルギを与えてプラズマ化し、そ のプラズマの流れの下方にウエハをセットして曝すと、 熱酸化膜であるフィールド酸化膜やCVD(chemi cal vapordeposition) 法で形成し たSiOz からなる埋め込み絶縁膜に実質的影響を与え ることなく、ウエハ上の自然酸化膜を除去することがで きる技術である (要すれば、特開平6-140362号 公報、特開平7-263416号公報、特開平8-37 50 【0027】図4(A)参照

176号公報、を参照)。 【0020】図2(A)参照

2-(1)

次いで、水素含有ガスをArガスに置換し、Arガス1 00 [sccm]を流してマイクロ波キャビティの内部 圧力を1 (Torr) に調節し、2.45 (GHz)、 200 (W) でプラズマ照射を行って、ウエハ1の極表 面に於けるシリコン原子の結合を切断する。尚、図に於 いては、シリコン原子の結合を切断した極薄層を記号3 で指示してある。

[0021]2-(2)

引き続き、ArガスをNz ガスに置換し、Nz ガス50 0 [sccm]を流してマイクロ波キャビティの内部圧 力を10 (Torr) に調節し、2.45 (GHz)、 1 [kW] で60 (秒) のプラズマ照射を行ない、極表 面に於いて、結合が切断されたシリコン原子に窒素原子 を結合させ、極薄のシリコン窒化膜からなる第一のゲー ト絶縁膜4を形成する。

【0022】図2(B)参照

2-(3)

次いで、第一のゲート絶縁膜4に於けるシリコンと窒素 との結合を強固且つ均一なものとする為、温度を600 (℃)~1100(℃)の範囲、例えば650(℃)と してN2 などの不活性ガス中でアニールする。

【0023】図3参照

3 - (1)

次いで、SiH2 Cl2 +NH3 をソース・ガスとする CVD法を適用することに依り、第一のゲート絶縁膜4 上に厚さが例えば5〔nm〕であるシリコン窒化膜から 30 なる第二のゲート絶縁膜5を形成する。

【0024】このようにして形成されたゲート絶縁膜と ウエハ1との界面には自然酸化膜の生成はなく、極薄の シリコン窒化膜からなる第一のゲート絶縁膜4が存在す るのみであり、従って、ゲート絶縁膜は大きな容量を維 持することができ、また、CVD法に依ってシリコン窒 化膜からなる第二のゲート絶縁膜5を形成する際、ウエ ハ1に対する水素の拡散は抑制されるので、信頼性も確 保される。

【0025】図4は本発明に於ける実施の形態2を説明 に調節してから、2.45〔GHz〕、200〔W〕の 40 する為の工程要所に於ける半導体装置を表す要部切断側 面図であり、以下、図を参照しつつ説明する。尚、図1 乃至図3に於いて用いた記号と同記号は同部分を表すか 或いは同じ意味を持つものとする。

> 【0026】実施の形態2に於いては、シリコン・ウエ ハ1を洗浄処理してから、極表面に極薄のシリコン窒化 膜からなる第一のゲート絶縁膜4を形成するまでの工 程、即ち、実施の形態1に於ける工程1-(1)から工 程2-(2)までの工程は殆ど変わりないので説明を省 略し、その次の段階から説明する。

#### 4 - (1)

厚さが約5 (A) である第一のゲート絶縁膜4に於けるシリコンと窒素との結合を強固且つ均一なものとする為、温度を600 (℃) ~1100 (℃) の範囲、例えば650 (℃) としてN2 などの不活性ガス中でアニールする。

## 【0028】図4(B)参照

## 4 - (2)

次いで、ペンタエトキシタンタル〔Ta (OC2 H5) 5〕を気化したソース・ガスに酸素を同時に流して圧力 10 を1〔Torr〕、温度を400〔℃〕としてCVD法に依る成膜を行って、第一のゲート絶縁膜4上に厚さが例えば7〔nm〕であるTa2 O5 膜からなる第二のゲート絶縁膜5を形成する。

【0029】このようにして形成されたゲート絶縁膜とウエハ1との界面には自然酸化膜の生成はなく、極薄のシリコン窒化膜である第一のゲート絶縁膜4が存在するのみであり、従って、第二のゲート絶縁膜5は大きな容量を維持することができ、また、タンタル酸化膜からなる第二のゲート絶縁膜5とウエハ1との間にシリコン窒 20 化膜からなる第一のゲート絶縁膜4が介在することから、第二のゲート絶縁膜5とウエハ1とが反応してシリコン酸化膜が生成されることもない。

【0030】本発明に於いては、前記説明した実施の形態に限られることなく、他に多くの改変を実現することができ、例えば、前記実施の形態に於いては、シリコン・ウエハの極表面に於けるシリコン原子の結合手を切断する為、Arガス・プラズマを用いたが、これは、他に出きガス・プラズマ、Xeガス・プラズマ、Krガス・でラズマ、Neガス・プラズマなど他の稀ガスに代替する。ことができる。

#### [0031]

【発明の効果】本発明に依る半導体装置の製造方法に於いては、水素プラズマ・ダウン・フロー処理でシリコン・ウエハの自然酸化膜を除去し、稀ガス雰囲気中でプラズマ照射してシリコン原子の結合を切断し、N2 を含む雰囲気中でプラズマ照射して窒素とシリコンとを結合さ

せてシリコン・ウエハ上に第一のゲート絶縁膜を生成させ、不活性ガス雰囲気中で熱処理してから第一のゲート 絶縁膜上にシリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物質 からなる第二のゲート絶縁膜を形成する。

【0032】前記手段を採ることに依り、シリコンと極薄空化膜との間、或いは、極薄空化膜とシリコン酸化膜に比較して誘電率が高い物質の膜との間に自然酸化膜が生成されることはないから、高い容量値をもつゲート絶縁膜を実現することができ、従って、直接トンネル電流が流れない程度のゲート絶縁膜の物理的厚さを確保しながらゲート容量を大きくすることが可能になり、また、シリコンとの界面に水素が取り込まれることはなくなり、更にまた、タンタル酸化膜からなるゲート絶縁膜を形成した場合には、タンタル酸化膜とシリコンとの反応に起因するシリコン酸化膜の生成もなくなり、ゲート絶縁膜の信頼性、延いては半導体装置の信頼性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に於ける実施の形態1を説明する為の工程要所に於ける半導体装置を表す要部切断側面図である。

【図2】本発明に於ける実施の形態1を説明する為の工程要所に於ける半導体装置を表す要部切断側面図である。

【図3】本発明に於ける実施の形態1を説明する為の工程要所に於ける半導体装置を表す要部切断側面図である。

【図4】本発明に於ける実施の形態2を説明する為の工程要所に於ける半導体装置を表す要部切断側面図であ

## 【符号の説明】

- 1 シリコン・ウエハ
- 2 自然酸化膜
- 3 シリコン原子の結合を切断した極薄層
- 4 シリコン窒化膜からなる第一のゲート絶縁膜
- 5 第二のゲート絶縁膜

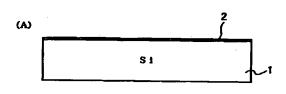
【図1】

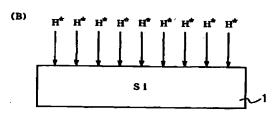
# 半導体装置の要部切断側面図

#### ----

# 【図2】

### 半導体装置の要部切断側面図

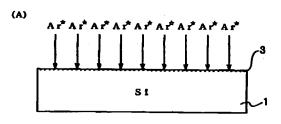


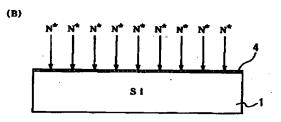


1:シリコン・ウエハ 2:自然酸化度

【図3】

#### 半導体装置の要得切断側面図





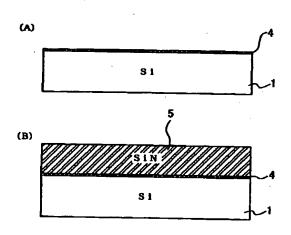
1:シリコン・ウエハ

3:シリコン駅子の給合を切断した循幕層

4:シリコン室化臓からなる第一のゲート絶無臓

# 【図4】

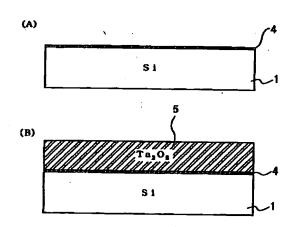
## 半導体装置の要準切所側面図



1:シリコン・ウエハ

4:シリコン宝化駅からなる第一のゲート絶縁線

5:第二のゲート的個質(シリコン弦化質)



1:シリコン・ウエハ

4:シリコン室化数からなる第一のゲートを設度

5:第二のゲート絶縁数(タンタル機化類)